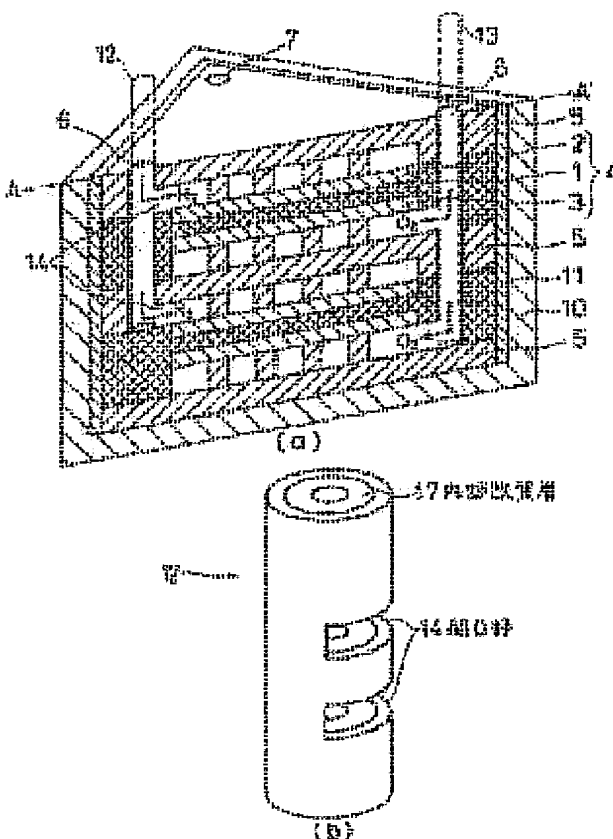


2

**SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL****Publication number:** JP5062701 (A)**Publication date:** 1993-03-12**Inventor(s):** HASUDA YOSHIKI; MATSUSHIMA TOSHIO; OGATA TSUTOMU**Applicant(s):** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE**Classification:**- **International:** H01M8/06; H01M8/12; H01M8/24; H01M8/06; H01M8/12; H01M8/24; (IPC1-7): H01M8/06; H01M8/12; H01M8/24- **European:** H01M8/06B2B**Application number:** JP19910220456 19910830**Priority number(s):** JP19910220456 19910830**Abstract of JP 5062701 (A)**

**PURPOSE:** To realize minituarization, long life, and high generating efficiency by eliminating a large reforming device and preventing the degradation of a fuel electrode due to a carbon precipitation and the like caused by the internal reforming of a fuel.

**CONSTITUTION:** Single cells 4 containing frames and interconnectors 5 are alternately stacked so as to form a stack. Respective gas manifold tubes (12, 13, 15, and 16) which pass through the stack are provided, a refining catalyst layer 17 is newly provided at the inner wall part of fuel gas supporting manifold tube 12 and a fuel gas discharging manifold tube 15, and subsequently the fuel is reformed at the reforming catalyst layer 17. Thereby eliminating needs for a large reforming device so as to enable its miniaturization, while the degradation caused by the generation of carbon precipitation and the like accompanied with a fuel reforming reaction at the fuel electrode can be prevented, resulting in its longer life.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-62701

(43)公開日 平成5年(1993)3月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/24	R 9062-4K		
	8/06	R 9062-4K		
	8/12	9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-220456

(22)出願日 平成3年(1991)8月30日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 蓮田 良紀

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 松島 敏雄

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 尾形 努

東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

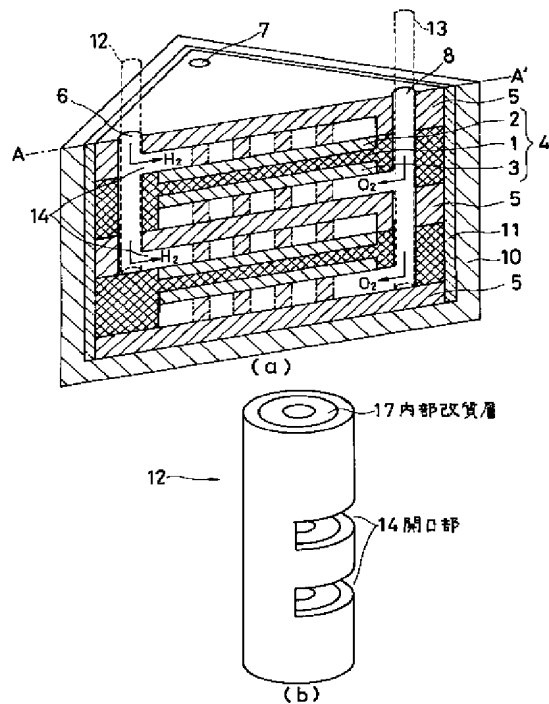
(74)代理人 弁理士 志賀 富士弥

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池

(57)【要約】

【目的】 固体電解質型燃料電池において、大きな改質装置を不要にし、燃料の内部改質による炭素析出等による燃料極の劣化を防ぎ、小形・長寿命と高発電効率を実現する。

【構成】 フレーム付き単セル4とインタコネクタ5を交互に積層してスタック形成し、このスタックを貫通する各ガスマニホールド管12、13、15、16を設置し、燃料ガス供給マニホールド管12及び燃料ガス排出マニホールド管15の内壁部に新たに改質触媒層17を設け、この改質触媒層17で燃料改質を行う。これにより、大きな改質装置を不要にし、小形化を可能にするとともに、燃料極において電池反応が主に起こるようにして、燃料極における燃料改質反応に伴う炭素析出等の発生による劣化を防止し、長寿命化を図る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極、電解質、酸素極からなり該電解質端部が該電解質層厚さより厚いフレイム状つば部を形成した単セルと、該単セル間を電氣的につなぎかつ前記燃料極、酸素極側の各面に各ガス供給空間を有するインタコネクタとを、交互に積層したスタックの外壁部が、非導電性高粘度ガラス融体で満たされるように外容器に収納された固体電解質型燃料電池であって、前記電解質端部のフレイム状つば部と前記上下インタコネクタに前記燃料極、酸素極の各面へ各ガスを供給・排出するための開口部を形成し、その開口部に前記スタックを貫通するガスマニホールド管を設置し、燃料ガス供給用及び／または燃料ガス排出用の前記マニホールド管内壁部に燃料改質用の改質触媒層を設けたことを特徴とする固体電解質型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質型燃料電池に係り、特に燃料改質層を有する内部マニホールド構造の小形・長寿命な固体電解質型燃料電池に関するものである。

## 【0002】

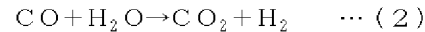
【従来の技術】ジルコニア等の酸化物固体電解質を用いる固体電解質型燃料電池は、その動作温度が800～1000℃と高温であるため発電効率が高いこと、構成材料が固体のため液漏れのトラブルがない等の長を有している。このような固体電解質型燃料電池は、燃料極、電解質、酸素極からなる単セルと、単セル間を接続するインタコネクタとが積層されてなるスタックで構成されている。一般的に電解質にはジルコニア焼成体、インタコネクタにはLaCrO<sub>3</sub>焼成体が用いられ、これらは、いずれもガス不透過な緻密性の焼成体である。このような材料で構成される単セルとインタコネクタとは材料的にはガス不透過であるが、その接合面は一体焼結が困難なため、その接合面からガスリークが生じ発電効率を下げる原因となる。

【0003】それを改善するために、例えば特願平3-43344号に開示されているような電池構造がある。この固体電解質型燃料電池は、電解質端部が電解質層より厚いフレイム状つば部を形成した単セルとインタコネクタが交互に積層されてなるスタックの外壁部が、ガスシール材となるソーダライムガラスのような非導電性高粘度ガラス融体で包まれ、外容器に収納された構造を有している。また、燃料ガス及び酸素ガスのセル電極への供給方式は、電解質端部に形成したある開口部を経る内部マニホールド型となっているため、外部マニホールドの構成の燃料電池に比べて、電池全体の体積は小さく、出力密度は高くなっている。

【0004】しかし、通常燃料電池は都市ガス、メタノール等の燃料ガスを改質装置により水素ガスに改質した

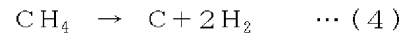
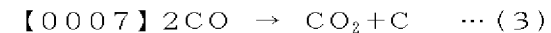
改質ガスを供給するシステム構成をとっており、改質装置に占める体積が電池の小形化を防いでいる。一方、一般に固体電解質型燃料電池の燃料極はニッケルジルコニアサーメットを用いているので、燃料極で下記の

(1)、(2)式に一例(この場合メタン燃料)を示す改質反応を発電反応と同時に進行させ、直接内部改質を行うことができる。この内部改質型燃料電池は、外部の改質装置が不要であり、従来の燃料電池に比べて小形な燃料電池を実現できる利点がある。



## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術による内部改質型燃料電池は、電池本体の燃料極で燃料電池の発電反応の他に燃料の改質反応を行わせようとするものであり、燃料の改質によって、例えば下記の(3)式及び(4)式に例を示す炭素の析出反応が起こるので、燃料極の寿命が短くなり電池寿命が低下するという問題があった。



本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、大きな改質装置を不要にし、燃料の内部改質による炭素析出等による燃料極の劣化を防ぎ、小形・長寿命と高発電効率を実現ならしめる内部改質タイプの固体電解質型燃料電池を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の固体電解質型燃料電池においては、燃料極、電解質、酸素極からなり該電解質端部が該電解質層厚さより厚いフレイム状つば部を形成した単セルと、該単セル間を電氣的につなぎかつ前記燃料極、酸素極側の各面に各ガス供給空間を有するインタコネクタとを、交互に積層したスタックの外壁部が、非導電性高粘度ガラス融体で満たされるように外容器に収納された固体電解質型燃料電池であって、前記電解質端部のフレイム状つば部と前記上下インタコネクタに前記燃料極、酸素極の各面へ各ガスを供給・排出するための開口部を形成し、その開口部に前記スタックを貫通するガスマニホールド管を設置し、燃料ガス供給用及び／または燃料ガス排出用の前記マニホールド管内壁部に燃料改質用の改質触媒層を設けた構成としている。

## 【0009】

【作用】本発明の固体電解質型燃料電池では、スタックを貫通するガスマニホールド管を設置し、少なくとも燃料ガス供給用のマニホールド管内壁部に新たに改質触媒層を設け、燃料極の燃料改質機能をこの新たに設けた改質触媒層に移し、燃料極では電池反応が主に起こるようにする。これにより、電池システム全体の体積を増加させることなく、かつ燃料極における燃料改質反応に伴う

炭素析出等の発生を防止して、小形化・長寿命化の両方を満足させる。また、燃料ガス排出用のマニホールド管内壁部にも改質触媒層を設けると、残存燃料のメタン等を改質してその改質した水素ガスがリサイクル供給可能となり、さらに燃料利用率を向上させ発電効率を向上させ得る。

#### 【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例を、図面を参照して詳細に説明する。

【0011】図1は本発明の実施例の構成を示すスタック外観斜視図であり、図2はそのスタック上面の平面図、図3(a)は図2のA-A'面のスタック断面を含む斜視図、図3(b)は本実施例に用いる改質触媒層を有する燃料ガスマニホールド管の外観斜視図である。

【0012】本実施例の構成部分として、1は電解質、2は燃料極、3は酸素極、4はフレーム付単セル、5はインタコネクタ、6は燃料ガス供給口、7は燃料ガス排出口、8は酸素ガス供給口、9は酸素ガス排出口、10は外容器、11はガラスシール部、12は燃料ガス供給マニホールド管、13は酸素ガス供給マニホールド管、14は開口部、15は燃料ガス排出マニホールド管、16は酸素ガス排出マニホールド管、17は改質触媒層である。

【0013】この実施例の構成において、電解質1の端部は図3(a)に示すように中央部の電解質層厚さより厚くなっており、その断面はH形状をなし、フレーム状つば部となっている。電解質1の材質はイットリア( $Y_2O_3$ )で安定化されたジルコニア( $ZrO_2$ )で、ガス不透過性のイオン導電体である。この電解質1を挟んで燃料極2と酸素極3が設けられ、フレーム付単セル4が構成されている。燃料極2はNiと $ZrO_2$ のサーメット、酸素極3は $LaMnO_3$ から成る。単セル4ともう一つの単セル4の間には、突状の燃料ガス流路(燃料極2側の背面)又は酸素ガス流路(酸素極3側の背面)を形成したインタコネクタ5が設置される。インタコネクタ5は、良好な電気導電性とガス不透過性を有する $LaCrO_3$ 、その他適当なものからなる。

【0014】図1のようにフレーム付単セル4とインタコネクタ5が交互に積層されたスタックは、図2のように外容器10に収納される。このスタック外壁部と外容器10との間には非導電性ガラス融体で満たされたガラスシール部11が形成され、これによりセル外へのガスリークが防止されている。また、電解質1とインタコネクタ5との間にはガラス融体を含浸させた耐熱性不織布をスペーサとして挿入することにより、セル内のガスリークを防止している。

【0015】スタックの上部のインタコネクタ5には燃料ガス供給口6、燃料ガス排出口7、酸素ガス供給口8、酸素ガス排出口9を形成し、その下部にあるスタックにも図3(a)に示すように各インタコネクタ7及び

フレーム付単セル4に開口部を形成し、燃料極2に水素ガス( $H_2$ )、酸素極3に酸素ガス( $O_2$ )を供給可能ならしめる。次に、ガス供給口6、8及びガス排出口7、9からスタックを貫くように各ガス供給・排出口より燃料ガス供給マニホールド管12、酸素ガス供給マニホールド管13、燃料ガス排出マニホールド管15及び酸素ガス排出マニホールド管16を設置する。各マニホールド管の側壁には、一例で図示するように電極面へのガス供給又はガス排出のための開口部14が形成される。

【0016】図3(b)に示す燃料ガス供給マニホールド管12の外壁には、アルミナ、ジルコニア等の耐熱性をセラミックを用い、内壁には前記アルミナ、ジルコニア等の耐熱性セラミックに燃料の水蒸気改質反応に対し活性のあるロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、ニッケル(Ni)、イリジウム(Ir)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、レニウム(Re)、コバルト(Co)、鉄(Fe)の8族遷移金属を含有させた改質触媒層17を設ける。さらに、燃料ガス排出マニホールド管15においても、燃料ガス供給マニホールド管12と同一の改質触媒層17を有する2層構造の構成のものを用いる。他のマニホールド管はアルミナ、ジルコニア等の耐熱性セラミックのみからなる。

【0017】以上のように構成した実施例の動作および作用を述べる。まず、高温下において、燃料ガス供給マニホールド管12には水蒸気と混合された燃料ガスが供給され、供給された燃料ガス(メタン燃料と水蒸気の混合ガス)は、改質触媒層17で改質され(メタン燃料の場合は従来技術でのべた(1)式および(2)式の反応による)、水素が生成される。この生成された水素は、開口部14を通し燃料極2で発電反応に使われる。上記したように改質触媒層17を、燃料極2に隣接し、セルスタックを貫通する燃料ガス供給マニホールド管12の内壁部に設置したことにより、燃料ガスの改質反応は、燃料極2ではなく改質触媒層17で主に起こるようになる。このため、燃料ガスの改質に起因するカーボン析出等の電極の劣化を引き起こす現象も、燃料極2ではなく改質触媒層17で起こるようになるので、燃料極2の劣化が抑制され、燃料極2の寿命を延ばすことができる。

【0018】さらに、燃料ガス排出マニホールド管15においても、燃料ガス供給マニホールド管12と同じ構造にすると未反応ガスを燃料ガスに改質することができ、その改質ガスを燃料ガス供給マニホールド管12に送り込んでリサイクル供給することにより、発電効率を向上させることができる。

【0019】各マニホールド管12、15の改質触媒層17が劣化した場合には、各マニホールド管12、15を抜き取り、新しいマニホールド管12、15を燃料ガス供給口6または燃料ガス排出口7からセルスタック内部へ挿入すればよい。

【0020】尚、燃料ガス供給口6、燃料ガス排出口

7、酸素ガス供給口8、酸素ガス排出口9の一は必ずしも図1の通りである必要はなく、図1において、燃料ガス排出口7と酸素ガス供給口8の位置を交換してもよく、スタックの形状も直方体である必要はなく円柱でもよい。また、改質触媒層17を有するマニホールド管は、燃料電池の小形化、長寿命化を図る上では、燃料ガス供給マニホールド管12だけとしても良い。このように本発明は、その主旨に沿って種々に応用され、種々の実施態様を取り得るものである。

#### 【0021】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明の燃料改質層を有する内部マニホールド構造の固体電解質型燃料電池によれば、燃料の改質反応が燃料極ではなく、主に内部マニホールド管内壁部の改質触媒層で起こるため、燃料極での内部改質による炭素析出等による燃料極の劣化を抑制することができ、長寿命化を実現出来る。また、従来の外部改質装置が不要になるため、小形

化が可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す固体電解質型燃料電池のスタック外観斜視図

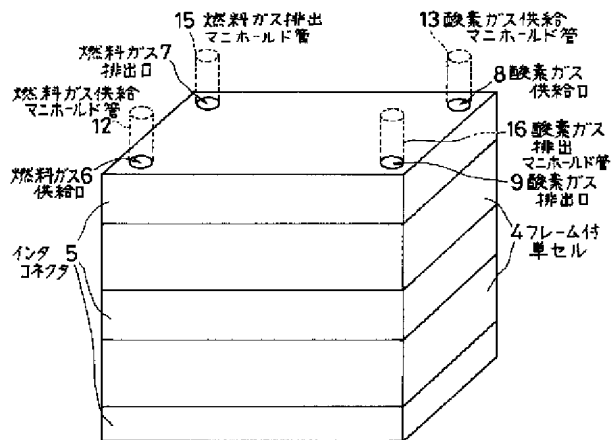
【図2】上記実施例のスタック上面の平面図

【図3】(a)は図2におけるA-A'面のスタック断面を含む斜視図、(b)は上記実施例に用いる燃料ガス供給マニホールド管の外観斜視図

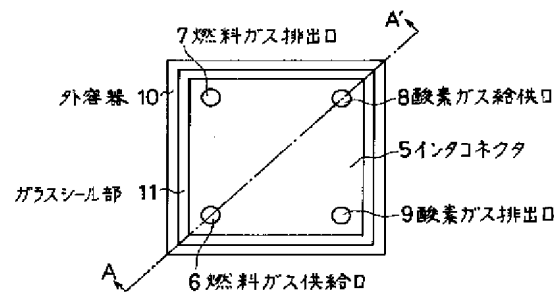
#### 【符号の説明】

1…電解質、2…燃料極、3…酸素極、4…フレーム付単セル、5…インタコネクタ、6…燃料ガス供給口、7…燃料ガス排出口、8…酸素ガス供給口、9…酸素ガス排出口、10…外容器、11…ガラスシール部、12…燃料ガス供給マニホールド管、13…酸素ガス供給マニホールド管、14…開口部、15…燃料ガス排出マニホールド管、16…酸素ガス排出マニホールド管、17…改質触媒層。

【図1】



【図2】



【図3】

